

DOCKET NO.: 212720US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: IWAHARA Masahiro
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HEREWITH
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/09405
INTERNATIONAL FILING DATE: December 28, 2000
FOR: PROCESS FOR PRODUCING BISPHENOL A

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2000-1824	07 January 2000

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/09405. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/926047

PCT/JPO00/00405
REC'D 19 JAN 2001 2812.00
WIPO PCT

JP 00 / 9405

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 1月 7日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-001824

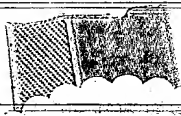
出 願 人
Applicant (s):

出光石油化学株式会社

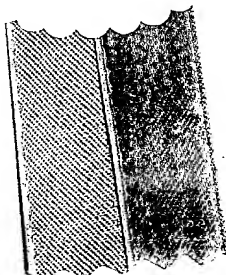
4

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

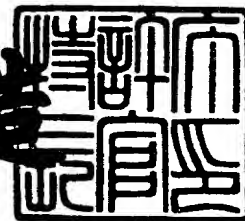


2000年12月 1日



特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3101241

【書類名】 特許願

【整理番号】 N99-0251

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 39/16

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

【氏名】 岩原 昌宏

【特許出願人】

【識別番号】 000183657

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代表者】 山本 侑

【代理人】

【識別番号】 100081765

【弁理士】

【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9201726

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビスフェノール A の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、アセトンとフェノールを反応させてビスフェノール A を製造する方法において、少なくとも 2 基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることを特徴とするビスフェノール A の製造方法。

【請求項 2】 直列に配列された多段反応器において、フェノールを 1 段目に全量供給、アセトンを各反応器に分割供給するものである請求項 1 記載のビスフェノール A の製造方法。

【請求項 3】 反応初期の全アセトン／フェノール（モル比）が $1/9 \sim 1/11$ である請求項 1 又は 2 に記載のビスフェノール A の製造方法。

【請求項 4】 全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）を $1/20$ を超えない範囲で増加させるものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のビスフェノール A の製造方法。

【請求項 5】 全アセトン／フェノール（モル比）を $1/3$ を超えない範囲で増加させるものである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のビスフェノール A の製造方法。

【請求項 6】 含イオウアミン化合物がメルカプトアルキルアミン類又はチアゾリジン類である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のビスフェノール A の製造方法。

【請求項 7】 酸型イオン交換樹脂がスルホン酸型陽イオン交換樹脂である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のビスフェノール A の製造方法。

【請求項 8】 アルキルメルカプタンがエチルメルカプタンである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のビスフェノール A の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒として使用する含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂の寿命延長可能で、単位触媒当たりのビスフェノールAの生産量が多いビスフェノールAの製造方法に関する。ビスフェノールAはポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂等の原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】

ビスフェノールA〔2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕は、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。

【0003】

このビスフェノールAは、含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂を触媒とし、酸性陽イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンとを反応させて製造されることは知られている（特開平8-325185号公報）。しかし、アルキルメルカプタンの添加だけでは十分な触媒寿命や単位触媒当たりのビスフェノールの生産量が少ない。また、触媒活性が低下したとき、その劣化触媒をフェノールや酸性の溶剤で洗浄することにより再生する方法もあるが、生産性の低下になったり、廃洗浄溶剤等の処理が困難であるという問題がある。したがって、触媒として使用する含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂の寿命延長可能で、単位触媒当たりのビスフェノールAの生産量が多いビスフェノールAの製造方法の開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記観点からなされたもので、触媒として使用する含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂の寿命延長可能で、単位触媒当たりのビスフェノールAの生産量が多いビスフェノールAの製造方法を提供するものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意研究を重ねた結果、少なくとも2基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることにより、上記発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成させたものである。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明はの要旨は下記の通りである。

1. 含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、アセトンとフェノールを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、少なくとも2基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

2. 直列に配列された多段反応器において、フェノールを1段目に全量供給、アセトンを各反応器に分割供給するものである上記1記載のビスフェノールAの製造方法。

3. 反応初期の全アセトン／フェノール（モル比）が1／9～1／11である上記1又は2に記載のビスフェノールAの製造方法。

4. 全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）を1／20を超えない範囲で増加させるものである上記1～3のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

5. 全アセトン／フェノール（モル比）を1／3を超えない範囲で増加させるものである上記1～5のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

6. 含イオウアミン化合物がメルカプトアルキルアミン類又はチアゾリジン類である上記1～5のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

7. 酸型イオン交換樹脂がスルホン酸型陽イオン交換樹脂である上記1～6のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

8. アルキルメルカプタンがエチルメルカプタンである上記 1 ～ 7 のいずれかに記載のビスフェノール A の製造方法。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

先ず、ビスフェノール A 製造方法の工程の概要について説明する。

工程 1 (反応工程)

ビスフェノール A は、触媒として酸型イオン交換樹脂を、助触媒としてアルキルメルカプタンを使用し、アセトンと過剰のフェノールとを反応させることにより製造される。触媒の酸型イオン交換樹脂としては、一般にスルホン酸型陽イオン交換樹脂が好適に用いられ、例えばスルホン化スチレン・ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドースルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドースルホン酸樹脂などを挙げる事ができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 0 8 】

上記の酸型イオン交換樹脂を変性する含イオウアミン化合物としては、例えば、2-メルカプトエチルアミン、3-メルカプトブチルアミン等のメルカプトアルキルアミン類、2, 2-ジメチルチアゾリジン、2-メチル-2-エチルチアゾリジン、シクロアルキルチアゾリジン、2-メチル-2-フェニルチアゾリジン、3-メチルチアゾリジン等のチアゾリジン類、1, 4-アミノチオフェノール等のアミノチオフェノール類、3-メルカプトメチルピリジン、3-メルカプトエチルピリジン、4-メルカプトエチルピリジン等のメルカプトアルキルピリジン類などを挙げる事ができるが、中でもメルカプトアルキルアミン類、チアゾリジン類が好ましい。該含イオウアミン化合物の使用量は、酸型イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対して好ましくは 2 ～ 5 0 モル%、より好ましくは 5 ～ 3 0 モル%である。

【 0 0 0 9 】

上記の酸型イオン交換樹脂の変性は、その樹脂を水中又は有機溶媒中で含イオ

ウアミン化合物と反応させることによって行うことができる。有機溶媒としては、フェノールやアセトンを用いることができるが、好ましくは水中で行う。反応温度としては、常温又は加温が採用され、反応時間は、特に長時間を必要とせず、数分で充分である。均一に反応させるため、反応混合物を攪拌するのが好ましい。

【 0 0 1 0 】

助触媒のアルキルメルカプタンとして、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基のメルカプタンが好適であり、例えばメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、オクチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタンなどを挙げることができる。これらの中で、エチルメルカプタンが特に好ましい。なお、これらのアルキルメルカプタンは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

反応混合物中には、ビスフェノール A の他に、未反応フェノール、未反応アセトン、触媒、副生水、アルキルメルカプタン、及び有機硫黄化合物、着色物質等の副生物を含んでいる。

【 0 0 1 1 】

工程 (2) (副生水、未反応原料の回収工程)

次に、工程 (1) で得られた反応混合物は、減圧蒸留により、未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタン等が塔頂より除去され、塔底よりビスフェノール A 及びフェノール等を含む液状混合物が得られる。その場合の減圧蒸留の条件は、圧力 6 . 7 ～ 8 0 . 0 k P a 、温度 7 0 ～ 1 8 0 ℃ の範囲で実施され、この場合、未反応フェノールが共沸し、その一部は塔頂より系外へ除かれる。

【 0 0 1 2 】

工程 (3) (ビスフェノール A の濃縮工程)

反応混合物から上記のような物質を除いた塔底液は、フェノールは減圧蒸留により留去され、ビスフェノール A は濃縮される。この濃縮残液が次の晶析原料となる。濃縮条件については特に制限はないが、通常温度 1 0 0 ～ 1 7 0 ℃ 、圧力 5 . 3 ～ 6 6 . 7 k P a の条件で行われる。温度が 1 0 0 ℃ より低いと高真空が必要となり、1 7 0 ℃ より高いと次の晶析工程で余分な除熱が必要となる。また

、濃縮残液のビスフェノールAの濃度は20～50重量%、好ましくは20～40重量%の範囲である。この濃度が20重量%未満であるとビスフェノールAの回収率が低く、50重量%を超えると晶析後のスラリーの移送が困難となる。

【0013】

工程（4）（晶析工程）

工程（3）で得られた濃縮残液は、40～70℃まで冷却され、ビスフェノールAとフェノールとの付加物（以下、フェノールアダクトと略称する）が晶析し、スラリー状になる。冷却は、外部熱交換器や晶析機に加えられる水の蒸発による除熱によって行われる。次に、スラリー状の濃縮残液は、濾過、遠心分離等によりフェノールアダクトと反応副生物を含む晶析母液に分離される。この晶析母液は、直接又は一部反応器へリサイクルしたり、一部又は全部をアルカリ分解しフェノールとイソプロペニルフェノールとして回収する。また、一部又は全部を異性化して晶析原料にリサイクルすることもできる（特開平6-321834号公報参照）。

【0014】

工程（5）（フェノールアダクトの加熱溶融工程）

工程（4）で得られたビスフェノールAとフェノールとの1：1アダクトの結晶は100～160℃で加熱溶融され、液状混合物になる。

【0015】

工程（6）（ビスフェノールAの回収工程）

工程（5）で得られた液状混合物から、減圧蒸留によってフェノールを除去し、ビスフェノールAが回収される。減圧蒸留の条件は、圧力1.3～13.3 kPa、温度150～190℃の範囲である。更に、スチームストリッピングにより残存するフェノールを除去する方法も知られている。

【0016】

工程（7）（ビスフェノールAの造粒工程）

工程（6）で得られた溶融状態のビスフェノールAは、スプレードライヤー等の造粒装置により液滴にされ、冷却固化されて製品となる。液滴は、噴霧、散布等により作られ、窒素や空気等によって冷却される。

【 0 0 1 7 】

次に、本発明の方法について詳細に説明する。

本発明は、工程（１）において、少なくとも２基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることを特徴とする。上記の２つのモル比の増加は、連続的でもよいし段階的でもよい。

【 0 0 1 8 】

反応器として、少なくとも２基の反応器が直列に配列された多段反応器が使用される。ビスフェノールＡの生成反応は発熱反応であり、反応器が１基のときには、反応熱除去のために反応器の構造が複雑になったり、除熱しないときには、 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 程度の温度上昇になりイオン交換樹脂の使用温度や適切なビスフェノールＡの生成温度 $55\sim 95^{\circ}\text{C}$ を容易に超えてしまうという不都合が生じるからである。

【 0 0 1 9 】

上記の多段反応器においては、フェノールを１段目に全量供給し、アセトンを各反応器に分割供給するのが、触媒寿命の点で好ましい。なお、アルキルメルカプタンは、１段目に全量供給してもよいし、各反応器に分割供給してもよい。

【 0 0 2 0 】

反応温度については、 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。温度が低すぎると、フェノール相が固化することがあり、一方、高すぎると、イオン交換樹脂の劣化が大きくなる場合があり好ましくない。さらに好ましくは $65\sim 95^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

【 0 0 2 1 】

反応初期の全アセトン／フェノール（モル比）は、 $1/9\sim 1/11$ の範囲が好ましい。 $1/9$ より大きいと、アセトン及びフェノールの副反応が多くなる場合があり、 $1/11$ より小さいと、フェノール基準の転化率が低くなり、フェノールの回収量が増加したり、ビスフェノールＡの生産性が低下する場合があり好ましくない。

【0022】

本発明においては、フェノールの転化率が初期の90～99%に低下した時点で、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を増加させる必要があるが、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）は1／20を超えない範囲で増加させ、全アセトン／フェノール（モル比）は1／3を超えない範囲で増加させるのが好ましい。それを超えると、副反応が多くなる場合があり、好ましくない。

【0023】

なお、アルキルメルカプタンは、反応の初期から添加してもよいし、フェノールの転化率が低下し始めた段階で添加を開始してもよい。

本発明においては、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）が1／20、又は全アセトン／フェノール（モル比）が1／3になる段階まで反応を行い、触媒を交換することとなる。

【0024】

【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

【実施例1】

内径13mm、高さ561mmの充填層式の反応器に、2-メルカプトエチルアミンで20%変性したスルホン酸型陽イオン交換樹脂（フェノール膨潤で74.4ミリリットル）（三菱化学社製、ダイヤイオンSK-104H）を充填した。この反応器を2基直列に連結した。

【0025】

第1段目の反応器にフェノール4.68モル／時間を、第1段目及び第2段目の反応器にそれぞれアセトン0.234モル／時間〔アセトン／フェノール（モル比）＝1／20、全アセトン／フェノール（モル比）＝1／10〕を通液し反応温度75℃に保ち反応を行った。反応混合物を経時的に分析し、フェノールの転化率を求めた。

反応開始時には、第1段目反応器6.0%、第2段目反応器10.6%であっ

た。

【0026】

①600時間後には第1段目反応器4.8%、第2段目反応器9.7%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器をエチルメルカプタン含有アセトンに切り替え、さらにアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／1,000

アセトン／フェノール（モル比）＝1.05／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1.05／10〕

条件変更後、第1段目反応器5.9%、第2段目反応器10.7%であった。

【0027】

②1,300時間後には第1段目反応器4.6%、第2段目反応器9.3%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／800

アセトン／フェノール（モル比）＝1.11／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1.11／10〕

条件変更後、第1段目反応器6.1%、第2段目反応器10.6%であった。

【0028】

③2,000時間後には第1段目反応器4.3%、第2段目反応器9.1%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／600

アセトン／フェノール（モル比）＝1.18／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1.18／10〕

条件変更後、第1段目反応器6.0%、第2段目反応器10.8%であった。

【0029】

④2,800時間後には第1段目反応器4.2%、第2段目反応器9.3%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセト

ン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／400

アセトン／フェノール（モル比）＝1.25／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1.25／10〕

条件変更後、第1段目反応器5.8%、第2段目反応器10.7%であった。

【0030】

⑤3,600時間後には第1段目反応器4.5%、第2段目反応器9.4%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／200

アセトン／フェノール（モル比）＝1.31／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1.31／10〕

条件変更後、第1段目反応器6.2%、第2段目反応器10.8%であった。

【0031】

⑥4,800時間後には第1段目反応器4.1%、第2段目反応器9.2%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／100

アセトン／フェノール（モル比）＝1.39／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1.39／10〕

条件変更後、第1段目反応器6.0%、第2段目反応器10.6%であった。

【0032】

⑦5,700時間後には第1段目反応器3.9%、第2段目反応器9.0%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／70

アセトン／フェノール（モル比）＝1.47／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1.47／10〕

条件変更後、第1段目反応器5.8%、第2段目反応器10.4%であった。

【0033】

⑧6, 800時間後には第1段目反応器3.8%、第2段目反応器8.8%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）= 1 / 40

アセトン／フェノール（モル比）= 1.55 / 20

〔全アセトン／フェノール（モル比）= 1.55 / 10〕

条件変更後、第1段目反応器5.7%、第2段目反応器10.5%であった。

ビスフェノールAの選択率は、反応開始から6, 800時間まで94.0～94.5%の範囲であった。

【0034】

〔実施例2〕

実施例1において、2-メルカプトエチルアミンを2, 2-ジメチルチアゾリンに変え、また反応器を2基直列から3基直列に変更した。

さらに、第1段目、第2段目及び第3段目にそれぞれアセトン0.156/時間〔アセトン／フェノール（モル比）= 1 / 30、全アセトン／フェノール（モル比）= 1 / 10〕に変更した以外は同様な方法で実施した。反応混合物を経時的に分析し、フェノールの転化率を求めた。

反応開始時には、第1段目反応器6.0%、第2段目反応器10.4%、第3段目反応器14.2%であった。

【0035】

①900時間後には第1段目反応器4.3%、第2段目反応器9.4%、第3段目反応器13.9%に低下したので、第1段目反応器をエチルメルカプタン含有アセトンに切り替え、さらに第1段目～3段目反応器のアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）= 1 / 1, 100

アセトン／フェノール（モル比）= 1.04 / 30

〔全アセトン／フェノール（モル比）= 1.04 / 10〕

条件変更後、第1段目反応器5.9%、第2段目反応器10.6%、第3段目

反応器 13.9%であった。

【0036】

② 1,900時間後には第1段目反応器 4.1%、第2段目反応器 9.1%、第3段目反応器 13.5%に低下したので、第1段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及び第1段目～3段目反応器のアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／800

アセトン／フェノール（モル比）＝1.15／30

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1.15／10〕

条件変更後、第1段目反応器 5.8%、第2段目反応器 10.4%、第3段目反応器 14.2%であった。

【0037】

③ 3,000時間後には第1段目反応器 4.0%、第2段目反応器 9.0%、第3段目反応器 13.3%に低下したので、第1段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及び第1段目～3段目反応器のアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／400

アセトン／フェノール（モル比）＝1.26／30

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1.26／10〕

条件変更後、第1段目反応器 5.7%、第2段目反応器 10.2%、第3段目反応器 14.1%であった。

【0038】

④ 4,200時間後には第1段目反応器 3.8%、第2段目反応器 8.7%、第3段目反応器 12.9%に低下したので、第1段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及び第1段目～3段目反応器のアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／200

アセトン／フェノール（モル比）＝1.57／30

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1.57／10〕

条件変更後、第1段目反応器 5.8%、第2段目反応器 10.3%、第3段目反応器 14.3%であった。

【0039】

⑤ 5,500時間後には第1段目反応器 3.3%、第2段目反応器 7.8%、第3段目反応器 12.2%に低下したので、第1段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及び第1段目～3段目反応器のアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）= 1 / 100

アセトン／フェノール（モル比）= 1.84 / 30

〔全アセトン／フェノール（モル比）= 1.84 / 10〕

条件変更後、第1段目反応器 5.6%、第2段目反応器 10.1%、第3段目反応器 14.2%であった。

【0040】

⑥ 6,500時間後には第1段目反応器 2.9%、第2段目反応器 7.1%、第3段目反応器 11.9%に低下したので、第1段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及び第1段目～3段目反応器のアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）= 1 / 40

アセトン／フェノール（モル比）= 2.26 / 30

〔全アセトン／フェノール（モル比）= 2.26 / 10〕

条件変更後、第1段目反応器 5.3%、第2段目反応器 9.7%、第3段目反応器 14.1%であった。

ビスフェノールAの選択率は、反応開始から6,500時間まで94.1～94.5%の範囲であった。

【0041】

〔比較例1〕

実施例1における561mmの高さの反応器を1,122mmの高さのものに変え、2基直列の反応器を1基に変更した。

反応器にアセトン 0.468モル／時間〔アセトン／フェノール（モル比）=

1/10]に変更したこと以外は同様に実施した。

反応混合物を経時的に分析し、フェノールの転化率を求めた。

反応開始時には10.6%であった。

【0042】

①800時間後には9.2%に低下したので、エチルメルカプタン含有アセトン〔エチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/500]に切り替えた。条件変更後、10.5%であった。

②1,600時間後には8.5%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/100に増加させた。条件変更後、10.2%であった。

③2,200時間後には7.8%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/50に増加させた。条件変更後、10.0%であった。

【0043】

④2,900時間後には7.1%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/20に増加させた。条件変更後、9.7%であった。

⑤3,400時間後には6.6%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/15に増加させた。条件変更後、9.1%であった。

⑥4,100時間後には5.1%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/10に増加させた。条件変更後、8.6%であった。

⑦4,800時間後には4.5%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/7に増加させた。条件変更後、7.3%であった。

【0044】

〔比較例2〕

実施例1における561mmの高さの反応器を1,122mmの高さのもの

に変え、2基直列の反応器を1基に変更した。

反応器にアセトン0.468モル/時間〔アセトン/フェノール（モル比）＝1/10〕に変更したこと以外は同様に実施した。

反応混合物を経時的に分析し、フェノールの転化率を求めた。

反応開始時には10.6%であった。

【0045】

①800時間後には9.2%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール（モル比）＝1.21/10に増加させた。条件変更後、10.5%であった。

②1,500時間後には8.9%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール（モル比）＝1.42/10に増加させた。条件変更後、10.6%であった。

③2,200時間後には8.1%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール（モル比）＝1.63/10に増加させた。条件変更後、10.2%であった。

【0046】

④3,000時間後には7.7%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール（モル比）＝1.92/10に増加させた。条件変更後、9.9%であった。

⑤3,500時間後には7.0%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール（モル比）＝2.22/10に増加させた。条件変更後、9.3%であった。

⑥4,000時間後には6.7%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール（モル比）＝2.56/10に増加させた。条件変更後、8.7%であった。

【0047】

実施例、比較例により、少なくとも2基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、アルキルメルカプタン/アセトン（モル比）及びアセトン/フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることによ

り、触媒の寿命が著しく延長されることがわかる。

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

本発明の方法を使用すれば、触媒として使用する含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂の寿命延長可能で、単位触媒当たりのビスフェノール A の生産量が多いものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒として使用する含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂の寿命延長可能で、単位触媒当たりのビスフェノール A の生産量が多いビスフェノール A の製造方法を提供する。

【解決手段】 含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、アセトンとフェノールを反応させてビスフェノール A を製造する方法において、少なくとも 2 基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることを特徴とするビスフェノール A の製造方法である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 0 0 1 8 2 4
受付番号	5 0 0 0 0 0 0 9 9 3 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 1 月 1 1 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 1月 7日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都港区芝五丁目6番1号
 氏 名 出光石油化学株式会社

2. 変更年月日 2000年 6月30日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号
 氏 名 出光石油化学株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)